

516,951

10/516956

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月31日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/000681 A1

(51) 国際特許分類: B65D 65/40, B32B 27/38

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007977

(22) 国際出願日: 2003年6月24日 (24.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-185151 2002年6月25日 (25.06.2002) JP
特願2002-185154 2002年6月25日 (25.06.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL
COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒100-8324 東京都千代田
区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

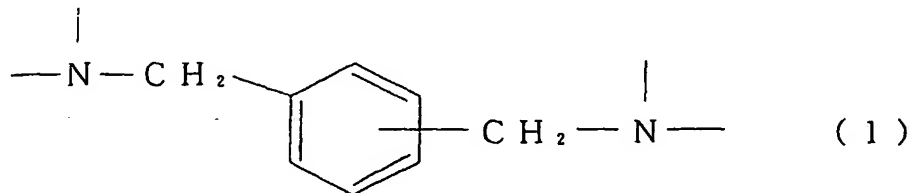
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小山 剛司
(KOYAMA, Takeshi) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平
塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 杵名 貴昭 (KUT-
SUNA, Takaaki) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平塚市
東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚
研究所内 Kanagawa (JP). 木原 秀太 (KIHARA, Shuta)
[JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡5丁
目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
Kanagawa (JP).(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京
都港区虎ノ門3丁目2番2号 プリチストン虎ノ
門ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GAS-BARRIER CONTAINERS

(54) 発明の名称: ガスバリア性容器



(57) Abstract: A gas-barrier container having at least one gas-barrier layer, characterized in that the gas-barrier layer is made of a cured epoxy resin obtained by curing an epoxy resin composition mainly comprising an epoxy resin and a curing agent for epoxy resin and that the cured epoxy resin contains the skeletal structure of formula (1) in an amount of 30 wt% or above. The gas-barrier container exhibits high gas-barrier properties and a low environmental load by virtue of the use of a non-halogen gas-barrier material and is advantageous in economical efficiency and workability in production steps and excellent in interlaminar strength, gas-barrier properties under high humidity, impact resistance, and resistance to retorting, thus being usable as container for foods or drinks, packaging material for drugs, and so on.

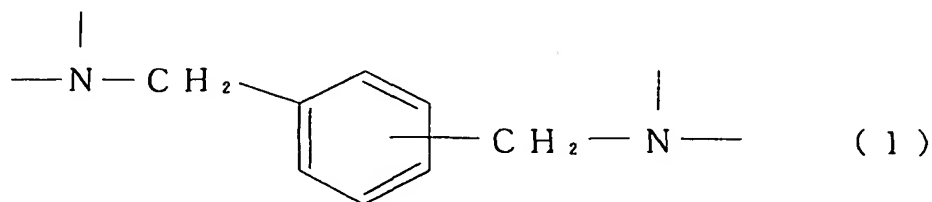
/続葉有/

WO 2004/000681 A1



(57) 要約:

少なくとも１層のガスバリア層を有するガスバリア性容器であって、前記ガスバリア層がエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより形成されるエポキシ樹脂硬化物よりなり、前記エポキシ樹脂硬化物中に（１）式に示される骨格構造が３０重量％以上含有されることを特徴とするガスバリア性容器を提供する。該ガスバリア性容器は、高いガスバリア性に加え、非ハロゲン系ガスバリア材を使用していることから環境への負荷が小さく、経済性や製造工程での作業性などの面で有利であり、層間接着性、高湿度下におけるガスバリア性、耐衝撃性、耐レトルト処理性などの諸性能についても優れていることから、高ガスバリア性が要求される食品や飲料など容器や、医薬品の包装材料など様々な用途に使用される。



明細書

ガスバリア性容器

技術分野

本発明は食品や飲料および医薬品などの収納、保存を目的として好適に使用されるガスバリア性容器に関する。

背景技術

近年、内容物の収納、保存を目的とした包装材料には、透明性、軽量性、経済性等の理由からプラスチックフィルムや容器の使用が主流になっている。

プラスチック容器の製造法として、真空成形、圧空成形などの絞り成形方法があり、プラスチックフィルムやシートをカップ状またはトレイ状に成形された容器は、食品や医薬品の容器等として広範囲に利用されている。

食品、医薬品などの包装に用いられるプラスチック容器の要求性能としては、各種ガスに対するバリア性、保香性、透明性、耐煮沸処理性、耐レトルト処理性、耐衝撃性、柔軟性、ヒートシール性などが挙げられるが、内容物の性能あるいは性質を保持するという目的から、高湿度下やレトルト処理後などの条件下も含めた酸素および水蒸気に対する高いバリア性が特に要求されている。

このようなガスバリア性容器は、通常、基材となる可撓性ポリマー層、ガスバリア層、シーラント層となる可撓性ポリマー層などの各材料をシートに積層させ、容器状に成形することにより構成される。

これらのうち、ガスバリア層を形成するガスバリア性材料としてエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH樹脂）が良く知られている。しかしながら、エチレンービニルアルコール共重合体は、ガス

バリア性の湿度依存性が大きい内容物の種類によってはガスバリア性が急激に低下する問題点がある。特に、ボイル処理やレトルト処理を施した際の透過酸素量の増加が著しく、その用途が制限されている。

また、近年、食品や飲料などの容器として、ポリマーを主要構成材料とする中空容器が、その透明性、軽量性等の理由から、従来のガラス容器、金属容器に代わって需要を伸ばしている。

しかしながら、ポリマーを主要構成材料とする中空容器は、ガラスや金属に比べて酸素や二酸化炭素のバリア性に劣るため、長期に亘る食品や飲料の保存には限界がある。

そのため、ポリアミド等のガスバリア性に優れる樹脂から成る層を含む多層構造の中空容器が提案され、実用化されているが、複雑な構造の成形機を用いざるを得ず、より簡便に製造できるガスバリア性中空容器の出現が要望されている。

また、従来、ポリマーを主要構成材料とする中空容器に、ポリ塩化ビニリデン（P V D C）樹脂をコーティングする手法が用いられているが、ハロゲン原子を含有しているため焼却時にダイオキシンなどの有害ガスを発生し、環境破壊の原因となる恐れのあることが問題視されている。

これに代わる技術として例えば、飲料用容器として普及しているポリエチレンテレフタレート等のポリエステルからなる延伸ブロー中空容器にガスバリア性を付与する手段として、炭素やシリカ等の薄膜を蒸着やプラズマ放電等により容器内面に生成させる技術が提案され、一部実用化されているが、高真空が必要であり、大がかりな装置にならざるを得ない。

一方、非ハロゲン系コーティング技術として、高アミン窒素含有のポリアミン-ポリエポキシドコーティングが知られている（特公平7-112862号公報）。

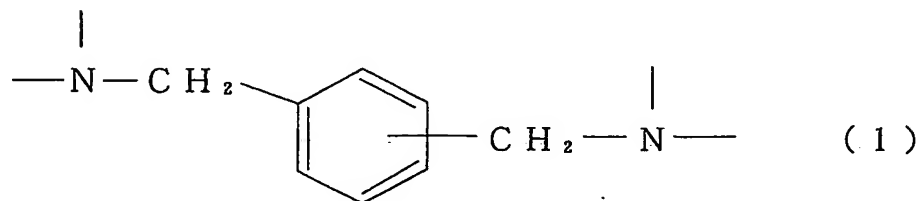
しかしながら、このコート材のガスバリア性は食品や飲料を長期に亘って保存するためには十分なものではなく、また高湿度条件下でバリア性が低下することから、さらなる改良が望まれている。

発明の開示

本発明の目的は、上記の問題点を解決し、湿度依存性が小さいガスバリア性に加え、耐ボイル性、耐レトルト性、透明性、耐衝撃性、ヒートシール性などの諸性能に優れ、内容物の保存を目的とした食品や飲料および医薬品などの収納に使用されるガスバリア性容器を提供することにある。

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のエポキシ樹脂より形成される硬化物をガスバリア層として用いることによりガスバリア性、および透明性、耐レトルト処理性、耐衝撃性などの諸性能に優れた容器が得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、少なくとも1層のガスバリア層を有するガスバリア性容器であって、前記ガスバリア層がエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより形成されるエポキシ樹脂硬化物を含み、前記エポキシ樹脂硬化物中に(1)式に示される骨格構造が30重量%以上含有されることを特徴とするガスバリア性容器に関するものである。



発明を実施するための最良の形態

本発明のガスバリア性容器は、ガスバリア層がエポキシ樹脂とエポ

キシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより形成されるエポキシ樹脂硬化物を含むものである。該ガスバリア性容器としては、該ガスバリア層を含む積層フィルムまたは積層シートを成形してなる積層容器と、該ガスバリア層がコーティングされた中空容器の場合がある。

(積層容器)

本発明において、少なくとも１層の可撓性ポリマー層と、少なくとも１層の本発明のガスバリア層を含むガスバリア性積層フィルムまたはシートを成形してなるものを「積層容器」と称する。

本発明の積層容器における可撓性ポリマー層は、ガスバリア層を保持するものであればいずれのフィルムまたはシート材料でも使用することができる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂のフィルムまたはシート材料；ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂のフィルムまたはシート材料；ポリアクリロニトリル系樹脂のフィルムまたはシート材料；ナイロン６、ナイロン６，６などのポリアミド系樹脂のフィルムまたはシート材料；ポリ（メタ）アクリル系樹脂のフィルムまたはシート材料；ポリスチレン系樹脂のフィルムまたはシート材料；エチレンー酢酸ビニル共重合体けん化物（EVOH）系樹脂のフィルムまたはシート材料、ポリビニルアルコール系樹脂のフィルムまたはシート材料などが挙げられる。この中でもポリオレフィン系樹脂のフィルムまたはシート材料；ポリエステル系樹脂のフィルムまたはシート材料；ポリアクリロニトリル系樹脂のフィルムまたはシート材料；ポリアミド系樹脂のフィルムまたはシート材料、ポリスチレン系樹脂のフィルムまたはシート材料が好ましい。

可撓性ポリマー層は、容器を形成する際にヒートシール性が必要な場合には、ヒートシール部位となる。可撓性ポリマー層はヒートシール性を考慮した場合は、ポリエチレンやポリプロピレン、エチレンー

酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系がより好ましい。

これらの可撓性ポリマー層は、一軸ないし二軸方向に延伸されているものでもよく、またはポリマーの発泡体などでもよい。その厚さとしてはフィルムあるいはシートといった材料の形状にもよるが、10～20mm程度が実用的である。

また、可撓性ポリマー層の表面には火炎処理やコロナ放電処理などの各種表面処理が実施されていてもよい。このような処理は基材となる可撓性ポリマー層に対するガスバリア層の良好な接着を促進する。また、基材となる可撓性ポリマー層の表面に適切な表面処理がなされた後で、必要に応じて印刷層を設けることもできる。印刷層を設ける際には、グラビア印刷機、フレキソ印刷機、オフセット印刷機等の従来のポリマーフィルムへの印刷に用いられてきた一般的な印刷設備が同様に適用され得る。また、印刷層を形成するインキについても、アゾ系、フタロシアニン系などの顔料、ロジン、ポリアミド樹脂、ポリウレタンなどの樹脂、メタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどの溶剤等から形成される従来のポリマーフィルムへの印刷層に用いられてきたインキが同様に適用することができる。

(中空容器)

本発明において中空容器とは、ボトル、トレイ、カップ等、内側に空間部分を有する樹脂製容器である。該容器に用いられる樹脂としては、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を主成分とするコート材により形成されるガスバリア層をその表面に保持し得るものであればいずれのものでも使用することができる。中でも、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂；ポリアクリロニトリル系樹脂、ナイロン6、ナイロン6,6などのポリアミド系樹脂およびポリスチレン系樹脂が好ましい。

中空容器を製造するに当たっては、いったんフィルム、シートを得

て中空容器とする方法、ダイレクトブロー法、インジェクションブロー法、延伸ブロー法など直接中空容器とする方法など、公知の方法を採用することができる。また、これらの方法により中空容器を製造する際に、必要に応じて、強度保持層、シーラント層、ガスバリア層等を設けた多層構造としても良い。例えば、多層のフィルム、シートはガスバリア性樹脂から成るフィルムやシートにポリオレフィン系樹脂などを溶融押出する方法、ポリオレフィン系樹脂などの層にガスバリア性樹脂を溶融押出する方法、ガスバリア性樹脂とポリオレフィン系樹脂などとを共押出あるいは共射出する方法、ガスバリア性樹脂から成るフィルムやシートとポリオレフィン系樹脂などからなるフィルムやシートとを有機チタン化合物、ポリウレタン化合物、エポキシ化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等により得ることができる。得られたフィルム、シートなどの多層構造物は真空成型、圧空成形、真空圧空成形などにより所望の形態の中空容器に成形することができる。

直接に中空容器を得る方法として、ダイレクトブロー成形法、インジェクションブロー成形法、コールドパリソン法とホットパリソン法から成る延伸ブロー成形法等がある。これらの方法により中空容器を成形する際、必要に応じて強度保持層、ガスバリア層等を設けた多層構造としても良い。多層構造を有する中空容器は容器前駆体である多層パリソンを二軸延伸ブロー成形することにより得ることができる。多層パリソンは、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂とポリアミドMXD6とをそれぞれの射出シリンダーから金型ホットランナーを通して、金型キャビティー内に射出して得られる。これらの二軸延伸ブローボトルには耐熱性を付与するための熱固定処理がなされていても良い。

中空容器を構成するポリオレフィン系樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポ

リエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその部分ケン化物、アイオノマー、エチレン-プロピレン（ブロックまたはランダム）共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテン等が挙げられる。特に、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレンが機械的特性等に優れることから好ましい。

中空容器を構成するポリエステル系樹脂として、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート、エチレンナフタレートなどを主たる繰り返し単位とする熱可塑性樹脂ポリエステル樹脂及びそれらの共重合樹脂が挙げられる。

ポリエステル系樹脂の共重合酸成分として、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環族ジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸等が使用できる。

また、ポリエステル系樹脂の共重合ポリオール成分として、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が使用できる。

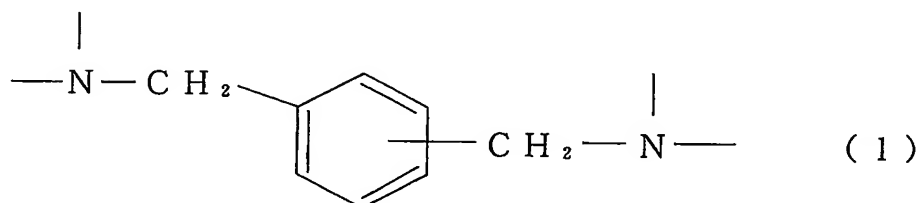
本発明における中空容器には、コート材をコーティングする際に膜切れやはじきなどの欠陥のないガスバリア層となる塗膜が形成される

ように、火炎処理やコロナ放電処理などの各種表面処理を実施したものでよい。このような処理は中空容器に対するガスバリア層の良好な接着を促進する。

(ガスバリア層)

本発明のガスバリア性容器におけるガスバリア層は、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより形成されるエポキシ樹脂硬化物を含むものである。

本発明のガスバリア性容器は、ガスバリア層を形成するエポキシ樹脂硬化物中に、下記(1)式の骨格構造が30重量%以上、より好ましくは45重量%以上、更に好ましくは50重量%以上を含有するものである。(1)式で示される骨格構造が高いレベルで含有されることにより、高いガスバリア性が発現する。



また、本発明のガスバリア性容器におけるガスバリア層は、温度ガスバリア層の23℃、相対湿度60%の条件下における酸素透過係数が、 $2 \text{ ml} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下であることが好ましい。

なお、ガスバリア層の酸素透過係数(P)は、例えば、該ガスバリア層と可撓性ポリマー層からなる積層フィルムの酸素透過率を測定することで、次式により求めることができる。

$$1/R = 1/R_n (n=1, 2, \dots) + DFT/P$$

ここで、Rは、積層フィルムの酸素透過率 $[\text{ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})]$ であり、

R_n ($n = 1, 2, \dots$) は、各可撓性ポリマー層の酸素透過率 [$\text{ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$]、

DFT は、ガスバリア層の厚み (mm)、

P は、ガスバリア層の酸素透過係数 [$\text{ml} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$] である。

次に、本発明でガスバリア層に用いられるエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤について詳細に説明する。

(エポキシ樹脂)

ガスバリア層に用いられるエポキシ樹脂は、飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、あるいは複素環式化合物のいずれであってよいが、高いガスバリア性の発現を考慮した場合には芳香環を分子内に含むエポキシ樹脂が好ましく、上記(1)式に示される骨格構造を分子内に含むエポキシ樹脂がより好ましい。

具体的にはメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミン部位および/またはグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、レゾルシノールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂などが使用できる。

この中でエポキシ樹脂として、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、1,3-ビス(アミノ

メチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂およびレゾルシノールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂が好ましい。

更にエポキシ樹脂として、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂やメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂を主成分として使用することがより好ましく、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂を主成分として使用することが特に好ましい。

また、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂を適切な割合で混合して使用することもできる。

このようなエポキシ樹脂は、各種アルコール類、フェノール類およびアミン類とエピハロヒドリンの反応により得られる。例えば、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂は、メタキシリレンジアミンにエピクロルヒドリンを付加させることで得られる。

ここで、前記グリシジルアミン部位は、キシリレンジアミン中のジアミンの4つの水素原子と置換できる、モノー、ジー、トリーおよび/またはテトラーグリシジルアミン部位を含む。モノー、ジー、トリーおよび/またはテトラーグリシジルアミン部位の各比率はメタキシリレンジアミンとエピクロルヒドリンとの反応比率を変えることで変更することができる。例えば、メタキシリレンジアミンに約4倍モルのエピクロルヒドリンを付加反応させることにより、主としてテトラグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂が得られる。

前記エポキシ樹脂は、各種アルコール類、フェノール類およびアミン類に対し過剰のエピハロヒドリンを水酸化ナトリウム等のアルカリ

存在下、20～140℃、好ましくはアルコール類、フェノール類の場合は50～120℃、アミン類の場合は20～70℃の温度条件で反応させ、生成するアルカリハロゲン化物を分離することにより合成される。

生成したエポキシ樹脂の数平均分子量は、各種アルコール類、フェノール類およびアミン類に対するエピハロヒドリンのモル比により異なるが、約80～4000であり、約200～1000であることが好ましく、約200～500であることがより好ましい。

(エポキシ樹脂硬化剤)

ガスバリア層に用いられるエポキシ樹脂硬化剤は、ポリアミン類、フェノール類、酸無水物またはカルボン酸類などの一般に使用され得るエポキシ樹脂硬化剤が同様に使用することができる。これらのエポキシ樹脂硬化剤は、飽和または不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物または複素環式化合物のいずれであってよく、容器の使用用途およびその用途における要求性能に応じて選択することが可能である。

具体的には、ポリアミン類としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族アミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香環を有する脂肪族アミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソフォロンジアミン、ノルボルデンジアミンなどの脂環式アミン、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミンなどの芳香族アミン、およびこれらを原料とするエポキシ樹脂またはモノグリシジル化合物との変性反応物、エピクロロヒドリンとの変性反応物、およびこれらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物、およびこれらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくと

も1つのアシル基を有する多官能性化合物と、炭素数1～8の一価のカルボン酸および／またはその誘導体との反応生成物などが使用できる。

フェノール類としてはカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンなどの多置換基モノマー、およびレゾール型フェノール樹脂などが挙げられる。

酸無水物またはカルボン酸類としてはドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物などの脂肪族酸無水物、(メチル)テトラヒドロ無水フタル酸、(メチル)ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂環式酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族酸無水物およびこれらのカルボン酸などが使用できる。

高いガスバリア性および可撓性ポリマー層や中空容器の各種材料との良好な接着性の発現を考慮した場合には、メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物、および該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物と、炭素数1～8の一価のカルボン酸および／またはその誘導体との反応生成物を主成分とすることが特に好ましい。

更に高いガスバリア性および各種材料との良好な接着性を考慮した場合には、エポキシ樹脂硬化剤として、下記の(A)と(B)の反応生成物、または(A)と(B)および(C)の反応生成物を用いることが特に好ましい。

(A) メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

(B) メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C) 炭素数 1 ～ 8 の一価カルボン酸および／またはその誘導体

前記 (B) メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも 1 つのアシル基を有する多官能性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸などのカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などが挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの誘導体が好ましい。

また、前記 (C) の炭素数 1 ～ 8 の一価のカルボン酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、グリコール酸、安息香酸などが挙げられ、また、それらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物なども使用することができる。これらは上記多官能性化合物と併用してメタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン反応させてもよい。

前記 (A) と (B)、または (A) と (B) および (C) の反応モル比は、(A) に含有されるアミノ基の数に対する (B) に含有される反応性官能基の数の比、または (A) に含有されるアミノ基の数に対する (B) および (C) に含有される反応性官能基の合計数の比として、0.1 ～ 0.97 の範囲が好ましい。0.1 より少ない範囲では、エポキシ樹脂硬化剤中に十分な量のアミド基が生成せず、高いレベルのガスバリア性および各種材料に対する接着性が発現しない。一方、0.97 より高い範囲ではエポキシ樹脂と反応するアミノ基の量が少なくなり、優れた耐衝撃性や耐熱性などが発現せず、また各種有機溶剤または水に対する溶解性も低下する。

反応により導入されるアミド基部位は高い凝集力を有しており、エポキシ樹脂硬化剤中に高い割合でアミド基部位が存在することにより、より高いガスバリア性および可撓性ポリマー層への良好な接着強度

が得られる。さらに、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂硬化剤を適切な割合で混合して使用することもできる。

特に積層容器に用いられるガスバリア層のエポキシ樹脂硬化剤は、(A)と(B)の反応後、または(A)と(B)および(C)の反応後に、未反応の(A)の一部または全部を除去することが好ましい。

(A)の除去は蒸留により好適に実施でき、薄膜蒸留装置や蒸留塔等が用いられる。このように未反応の(A)を除去することにより熱成形時にガスの発生がなくなるので良好な積層容器が形成され、また、臭気が発生がなくなるので、食品用容器として好適なバリア性容器が得られる。

本発明においてガスバリア層を形成するエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の配合割合については、一般にエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との反応によりエポキシ樹脂硬化物を作製する場合の標準的な配合範囲であってよい。具体的には、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の配合割合が、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素の当量比（活性水素／エポキシ基）として、中空容器をコート材する場合には0.5～5.0、好ましくは0.8～3.0の範囲であり、積層容器の場合には、1.5～3.0の範囲が特に好ましい。積層容器の場合、活性水素の当量比（活性水素／エポキシ基）が1.5未満の場合、得られたガスバリア材の架橋密度が高いために後の熱成形時に追随せず、切れ目が生じるのでガスバリア性が低下することがある。また、活性水素の当量比（活性水素／エポキシ基）が3.0を超えるとガスバリア材の架橋密度が低くなり、可撓性ポリマー層との密着性やガスバリア性が低下することがある。

また、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を配合する際には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリウレタン系樹脂組

成物、ポリアクリル系樹脂組成物、ポリウレタ系樹脂組成物等の熱硬化性樹脂組成物を混合してもよい。

（積層容器の製造）

本発明のガスバリア層を有する積層容器は、前記ガスバリア層となるエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物を塗膜形成成分とする塗布液を調製し、該塗布液を積層容器における可撓性ポリマー層の表面に塗布後、必要により乾燥または熱処理することにより作製することもできるし、前記ガスバリア層となるエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物を接着剤とし、可撓性ポリマー層の表面に塗布後、必要により乾燥または熱処理を行った後に、別の可撓性ポリマー層を積層してフィルム積層体あるいはシート積層体を作製してもよい。すなわち、これらの積層体は、ガスバリア層と可撓性ポリマー層が1層ずつの2層構成でもよいし、更に可撓性ポリマー層等を積層して3層以上としてもよい。

本発明における積層容器の製造において、塗布液の調製の際には、エポキシ樹脂硬化物を得るのに十分なエポキシ樹脂組成物の濃度で実施されるが、これは開始材料の選択により変化することができる。すなわち、エポキシ樹脂組成物の濃度は選択した材料の種類およびモル比などにより、溶媒を用いない場合から、ある種の適切な有機溶媒および／または水を用いて約5重量％程度の組成物濃度にする場合までの様々な状態をとることができる。

適切な有機溶媒としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノールなどのグリコールエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非

プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの非水溶性系溶媒などが挙げられるが、メタノール、酢酸エチルなどの比較的
低沸点の溶媒がより好ましい。

塗布液を基材となる可撓性ポリマー層に塗布する場合においては、
基材の表面の湿潤を助けるために、上記の塗布液の中に、シリコンあ
るいはアクリル系化合物といった湿潤剤を添加しても良い。適切な湿
潤剤としては、ビュッケーミー社から入手しうるBYK 331、BYK
333、BYK 348、BYK 3811 などがある。これらを添加す
る場合には、塗布液中の硬化反応物の全重量を基準として0.01～
2.0重量%の範囲が好ましい。

また、ガスバリア層のガスバリア性、耐衝撃性などの諸性能を向上
させるために、前記塗布液の中にシリカ、アルミナ、マイカ、タルク
、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機フィラーを添加
しても良い。フィルムの透明性を考慮した場合には、このような無機
フィラーが平板状であることが好ましい。これらを添加する場合には
、塗布液中の硬化反応物の全重量を基準として0.01～10.0重
量%の範囲が好ましい。

更に、前記塗布液には、必要に応じて、酸素捕捉機能を有する化合
物等を添加してもよい。酸素捕捉機能を有する化合物としては、例え
ば、ヒンダードフェノール類、ビタミンC、ビタミンE、有機燐化合
物、没食子酸、ピロガロール等の酸素と反応する低分子有機化合物や
、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄、銅等の遷移金属化合物等が挙
げられる。

塗布液を基材となる可撓性ポリマー層に塗布する形式としては、ロ
ール塗布やスプレー塗布、エアナイフ塗布、浸漬、はけ塗りなどの一
般的に使用される塗装形式のいずれも使用され得る。この中でもロー
ール塗布またはスプレー塗布が好ましい。例えば、硬化性塗料成分を塗
布するための一般的なロールコートあるいはスプレー技術および設備

が適用され得る。

塗布液を基材となる可撓性ポリマー層に塗布、乾燥・熱処理した後のガスバリア層の厚さは0.1～100 μm 、好ましくは0.5～10 μm が実用的である。0.1 μm 未満では十分なガスバリア性が発揮し難く、一方100 μm を超えるとその膜厚にムラが生じる。

また、本発明のガスバリア性容器において、ガスバリア層の可撓性ポリマー等の各種材料に対する接着性を向上させるために、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤からなる樹脂組成物に、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などのカップリング剤を添加しても良い。これらを添加する場合には、該樹脂組成物の全重量を基準として0.01重量%～5.0重量%の範囲が好ましい。

更に、前記樹脂組成物には各種フィルム材料に塗布直後の各種フィルム材料に対する粘着性を向上させるために、必要に応じてキシレン樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂などの粘着付与剤を添加しても良い。これらを添加する場合には、該樹脂組成物の全重量を基準として0.01重量%～5.0重量%の範囲が好ましい。

可撓性ポリマー層等を積層してフィルム積層体あるいはシート積層体を作製する際に、可撓性ポリマー層等をガスバリア層の表面に積層する方法は、ドライラミネート、押出しラミネート等公知のラミネート法を用いることが可能である。すなわち、ドライラミネート法の場合には、基材となる可撓性ポリマーフィルムにガスバリア層となるエポキシ樹脂組成物を塗膜形成成分とする塗布液を塗布後、溶剤を乾燥させ直ちにその表面に新たな可撓性ポリマーフィルムを貼り合わせるにより積層フィルムを得ることができる。この場合、ラミネート後に必要に応じて室温～140℃で5秒～2日程度の後、硬化をすることが望ましい。

また、押出しラミネート法の場合には、基材となる可撓性ポリマーフィルムにガスバリア層となるエポキシ樹脂組成物を塗膜形成成分と

する塗布液を塗布後、室温～140℃で溶剤の乾燥、硬化反応を行ないガスバリア層を形成させた後に、押出し機により熔融させたポリマー材料をラミネートすることができる。

これらの工程およびその他のラミネート法は、必要に応じて組み合わせることも可能であり、用途や形態に応じて積層体の層構成は変化し得る。

前記積層体としては、例えば、ガスバリア層を可撓性ポリマー層にコートしたフィルムやシート、ガスバリア層を可撓性ポリマー層にコートした積層フィルムをシートに融着させた積層シート、ガスバリア層を接着剤とする可撓性ポリマーをラミネートしたフィルムをシートに融着させた積層シート、或いはガスバリア層を接着剤として使用し、少なくとも2層のフィルムまたはシート材料を積層させた積層体などの各種積層体が挙げられる。

前記積層体に、酸素捕捉機能を有する組成物から成る層が含まれていてもよい。酸素捕捉機能を有する組成物は、例えば、ヒンダードフェノール類、ビタミンC、ビタミンE、有機燐化合物、没食子酸、ピロガロール等の酸素と反応する低分子有機化合物や鉄等の金属粉を樹脂に練り込んだ組成物や、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン/イソプレンコポリマー等の分子内に炭素-炭素二重結合を有するオレフィン系のポリマーやオリゴマー、メタキシリレン構造を有するポリアミドに酸化触媒としてコバルト、マンガン、ニッケル、鉄、銅等の遷移金属化合物を加えた酸素吸収性樹脂等が挙げられる。

本発明のガスバリア性容器（積層容器）は、前記積層体を、一般的に知られる加熱成形方法により、所定の形状に加圧、成形することにより得られる。

（中空容器のコート方法）

本発明において、ガスバリア層を中空容器にコートする場合には、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするコート材を必要に

応じてある種の適切な有機溶媒および／または水で希釈したコート液とし、該コート液を中空容器上にコーティング後、必要により乾燥、熱処理することにより形成される。

すなわち、コート液の調製の際には、そのエポキシ樹脂硬化物を得るのに十分なコート材の濃度で実施されるが、コート液中のコート材の濃度は開始材料の選択により変化させることができ、選択した材料の種類およびモル比などにより、溶媒による希釈をしない場合から、ある種の適切な有機溶媒および／または水を用いて約 5 重量％程度の濃度に希釈する場合までの様々な状態をとることができる。また同様に、硬化反応温度は、室温から約 140℃までの様々なものであってよい。

この際の適切な有機溶媒としては前述の塗布液の場合と同様のものを挙げることができ、必要に応じて前述の湿潤剤や、無機フィラー、酸素捕捉機能を有する化合物等を添加することができる。

また、コート液を中空容器にコートする際の塗装形式としては、ロールコーティングやスプレーコーティング、エアナイフコーティング、浸漬、はけ塗りなどの一般的に使用されるコーティング形式のいずれも使用することができる。この中でもスプレーコーティングが特に好ましい。このスプレーコーティングには、例えば、硬化性塗料成分を塗布するための一般的なスプレー技術および設備が適用することができる。

中空容器にコートする場合は、ガスバリア層は中空容器の外表面あるいは内面の少なくとも一方において、その表面積の 60～100％にコートされていることが好ましい。コートされている面積が中空容器の外表面および内面のいずれも表面積の 60％未満であると、得られるガスバリア性が充分でなくなることが多い。

中空容器に充填される食品、飲料の種類によって高度なガスバリア性が必要になる。例えば、充填される飲料がビールの場合、ビール中

に 1 p p m の酸素が混入するとビールの風味が損なわれるとされている。内容積 5 0 0 m l 、表面積 0 . 0 4 m² のポリエチレンテレフタレートからなる延伸ブロー容器の場合、酸素透過率は大気中で一日おおよそ 0 . 0 2 ~ 0 . 0 4 m l (0 . 0 2 ~ 0 . 0 4 m l / b o t t o l e · d a y · 0 . 0 2 M P a) とする必要がある。この場合、容器の壁を通過して来る酸素が内容物の 1 p p m に達するまでの時間は 1 週間ないし 2 週間となる。容器の壁を通過して来る酸素が内容物の 1 p p m に達するまでの時間を 2 倍以上、すなわち、商品の寿命を 2 週間ないし 4 週間に延ばすためには、本発明のガスバリア層をコートする場合には、中空容器の表面積のおおよそ 6 0 % 以上にコートすることにより達成される。

コート液を中空容器に塗布、乾燥・熱処理した後のガスバリア層の厚さは 1 ~ 1 0 0 μ m であり、好ましくは実用的に 5 ~ 5 0 μ m である。1 μ m 未満では十分なガスバリア性が発揮し難く、一方 1 0 0 μ m を超えるとその膜厚にムラが生じ易い。

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

A : 積層容器の場合

(評価方法)

(1) 酸素透過率 (m l / p a c k a g e · d a y · 0 . 0 2 M P a)

温度 2 3 ℃、容器内部の相対湿度 1 0 0 %、外部の相対湿度 6 0 % の雰囲気下にて A S T M D 3 9 8 5 に準じて測定し、これによりガスバリア性を評価した。測定はモダンコントロール社製、O X - T R A N 1 0 / 5 0 A を使用した。

(2) 成形品の外観

目視により観察した。

(3) 臭気

成形品を 80℃ で 30 分加熱して臭気を観察した。

(エポキシ樹脂硬化剤の製造)

エポキシ樹脂硬化剤 A

反応容器に 1 モルのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下 60℃ に昇温し、0.25 モルのアクリル酸メチルを 1 時間かけて滴下した。滴下終了後 12℃ で 1 時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら 3 時間で 180℃ まで昇温した。次に 100℃ まで冷却し、固形分濃度が 70 重量% になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤 A を得た。エポキシ樹脂硬化剤 A の活性水素当量は 46 である。

エポキシ樹脂硬化剤 B

反応容器に 1 モルのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下 60℃ に昇温し、0.25 モルのアクリル酸メチルを 1 時間かけて滴下した。滴下終了後 120℃ で 1 時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら 3 時間で 180℃ まで昇温した。反応液中の未反応メタキシリレンジアミンは薄膜蒸留装置を用い、180℃ / 1 Torr (0.13 kPa) で除去した。未反応メタキシリレンジアミンが反応液中 40 重量% 回収された。固形分濃度が 70 重量% になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤 B を得た。エポキシ樹脂硬化剤 B の活性水素当量は 56 である。

エポキシ樹脂硬化剤 C

反応容器に 1 モルのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下 60℃ に昇温し、0.50 モルのアクリル酸メチルを 1 時間かけて滴下した。滴下終了後 120℃ で 1 時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら 3 時間で 180℃ まで昇温した。100℃ まで冷却し、エポキシ樹脂硬化剤 C を得た。エポキシ樹脂硬化剤 C の活

性水素当量は 6.5 である。

エポキシ樹脂硬化剤 D

反応容器に 1 モルのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下 60℃ に昇温し、0.50 モルのアクリル酸メチルを 1 時間かけて滴下した。滴下終了後 120℃ で 1 時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら 3 時間で 180℃ まで昇温した。反応液中の未反応メタキシリレンジアミンは薄膜蒸留装置を用い、180℃ / 1 Torr (0.13 kPa) で除去した。未反応メタキシリレンジアミンが反応液中 16 重量% 回収された。固形分濃度が 70 重量% になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤 D を得た。エポキシ樹脂硬化剤 D の活性水素当量は 7.7 である。

〔実施例 1〕

メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；TETRAD-X、エポキシ基当量 99）を 50 重量部およびエポキシ樹脂硬化剤 A を 90 重量部含むメタノール／酢酸エチル = 1 / 1 溶液 237 重量部で希釈し、固形分濃度が 35 重量% の接着剤を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；BHK 381）を 0.02 重量部加え、よく攪拌し、塗布液を得た。エポキシ樹脂中のエポキシ基に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素の当量比（活性水素 / エポキシ基）は 2.5 となる。この塗布液を厚み 25 μm のポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製；パイレン）にバーコーター No. 6 を使用して塗布し（塗布量：3 g / m^2 （固形分））、80℃ で 30 秒乾燥させた後、厚み 30 μm の直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（東洋紡（株）製；リックス）をニップロールにより貼り合わせ、35℃ で 1 日間エージングすることにより積層フィルムを得た。エポキシ樹脂硬化物中の骨格構造式（1）の含有率は 65.4 重量% であった。

ポリプロピレンシート 2 mm 厚と上記積層フィルムのポリプロピレンフィルム面を向い合わせてヒートシールして融着させ、平皿状容器に加熱成形した。得られた平皿状容器の内表面積は約 0.027 m^2 であった。外観は良好であり、微量の臭気があった。酸素透過率の測定結果を第 1 表に示す。

〔実施例 2〕

メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；TETRAD-X、エポキシ基当量 99）を 50 重量部およびエポキシ樹脂硬化剤 B を 110 重量部含むメタノール／酢酸エチル＝1／1 溶液 263 重量部で希釈し、固形分濃度が 35 重量％の接着剤を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；BHK381）を 0.02 重量部加え、よく攪拌し、塗布液を得た。エポキシ樹脂中のエポキシ基に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素の当量比（活性水素／エポキシ基）は 2.5 となる。この塗布液を厚み $25 \mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製；パイレン）にバーコーター No. 6 を使用して塗布し（塗布量： 3 g/m^2 （固形分））、 80°C で 30 秒乾燥させた後、厚み $30 \mu\text{m}$ の直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（東洋紡（株）製；リックス）をニップロールにより貼り合わせ、 35°C で 1 日間エージングすることにより積層フィルムを得た。エポキシ樹脂硬化物中の骨格構造式（1）の含有率は 68.0 重量％であった。実施例 1 と同様の方法で平皿状容器を作製した。外観は良好であり、エポキシ樹脂硬化剤の製造で未反応メタキシリレンジアミン（A）を除去したので臭気が無かった。酸素透過率の測定結果を第 1 表に示す。

〔実施例 3〕

メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；TETRAD-X、エポキシ基当量 99）を 50 重量部およびエポキシ樹脂硬化剤 C を 12

9重量部含むメタノール／酢酸エチル＝1／1溶液289重量部で希釈し、固形分濃度が35重量％の接着剤を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；BHK381）を0.02重量部加え、よく攪拌し、塗布液を得た。エポキシ樹脂中のエポキシ基に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素の当量比（活性水素／エポキシ基）は2.5となる。この塗布液を厚み25 μ mのポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製；パイレン）にバーコーターNo. 6を使用して塗布し（塗布量：3 g/m²（固形分））、80℃で30秒乾燥させた後、厚み30 μ mの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（東洋紡（株）製；リックス）をニップロールにより貼り合わせ、35℃で1日間エージングすることにより積層フィルムを得た。エポキシ樹脂硬化物中の骨格構造式（1）の含有率は69.9重量％であった。実施例1と同様の方法で平皿状容器を作製した。外観は良好であり、微量の臭気があった。酸素透過率の測定結果を第1表に示す。

〔実施例4〕

メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；TETRAD-X、エポキシ基当量 99）50重量部およびエポキシ樹脂硬化剤Dを153重量部含むメタノール／酢酸エチル＝1／1溶液321重量部で希釈し、固形分濃度が35重量％の接着剤を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；BHK381）を0.02重量部加え、よく攪拌し、塗布液を得た。エポキシ樹脂中のエポキシ基に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素の当量比（活性水素／エポキシ基）は2.5となる。この塗布液を厚み25 μ mのポリプロピレンフィルム（東洋紡（株）製；パイレン）にバーコーターNo. 6を使用して塗布し（塗布量：3 g/m²（固形分））、80℃で30秒乾燥させた後、厚み30 μ mの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（東洋紡（株）製；リックス）をニップロールにより貼り合わせ、35℃で1日間

エージングすることにより積層フィルムを得た。エポキシ樹脂硬化物中の骨格構造式(1)の含有率は71.9重量%であった。実施例1と同様の方法で平皿状容器を作製した。外観は良好であり、エポキシ樹脂硬化剤の製造で未反応メタキシリレンジアミン(A)を除去したので臭気が無かった。酸素透過率の測定結果を第1表に示す。

〔比較例1〕

構成が厚み25 μ mのポリプロピレンフィルムと厚み12 μ mのエチレンービニルアルコール共重合体、さらに厚み30 μ mの直鎖状低密度ポリエチレンフィルムである積層フィルムのポリプロピレンフィルム面に、ポリプロピレンシート2mm厚をヒートシールして融着させ、実施例1と同様の方法で平皿状容器に加熱成形した。外観は良好であった。酸素透過率の測定結果を第1表に示す。

第1表

	酸素透過率 (ml/package · day · 0.02MPa)
実施例1	0.5
実施例2	0.2
実施例3	0.6
実施例4	0.3
比較例1	2

B. 中空容器をコートする場合

(評価方法)

(1) 酸素透過率 (ml/bottle · day · 0.02MPa)

温度23℃、容器内部の相対湿度100%、外部の相対湿度50%の雰囲気下にてASTM D3985に準じて測定し、これによりガスバリア性を評価した。測定はモダンコントロール社製、OX-TRAN 10/50Aを使用した。

(2) 透明性 (曇価の差)

ボトルの胴部を切り取り、日本電色工業 (株) 製、ZE-2000 を使用して、ASTM D1003 に準じて曇価 (ヘイズ) を測定した。透明性はコーティング後の曇価からコーティング前の曇価を引いた値 (曇価の差) で評価した。

(中空容器の成形)

(1) 延伸ブローボトル

固有粘度 0.75 のポリエチレンテレフタレート (PET: 日本ユニベット (株) 製、商品名: RT543C) を用いて下記の条件で射出成形によりパリソンを得た。

射出シリンダー: 270℃、金型内樹脂流路: 270℃ 金型

冷却水: 15℃

パリソンの形状: 全長 80 mm、外径 23.5 mm ϕ

肉厚 4.5 mm

次いで、得られたパリソンを、二軸延伸ブロー成形機を用いて下記の条件により二軸延伸ブロー成形してボトル形状の中空容器 (延伸ブローボトル A) を得た。

パリソン加熱温度: 100℃、ブロー圧力: 3.0 MPa

容器形状: 重量: 30 g、平均厚み: 0.4 mm

容積: 500 ml、表面積: 0.04 m²

(2) ダイレクトブローボトル

ランダム共重合ポリプロピレン (チッソ (株) 製 X0235、MFR 0.6) を用いて、下記の条件で成形してダイレクトブローボトル B を得た。

中空成形機 (スクリー径 40 mm、 $L/D = 24$)

シリンダ温度: 240℃、ダイス温度: 210℃

空気吹き込み圧力: 0.3 MPa、空気吹込時間: 15 秒

金型温度：30℃

容器形状：重量：20g、平均厚み：0.4mm

容積：500ml、表面積：0.04m²

(エポキシ樹脂硬化剤の製造)

エポキシ樹脂硬化剤 E

反応容器に1モルのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.67モルのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤 E を得た。

エポキシ樹脂硬化剤 F

反応容器に1モルのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下60℃に昇温し、0.50モルのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、エポキシ樹脂硬化剤 F を得た。

エポキシ樹脂硬化剤 G

反応容器に1モルのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下120℃に昇温し、0.50モルのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下し、120℃で0.5時間攪拌した。さらに0.17モルのリンゴ酸を少量ずつ添加し、0.5時間攪拌した。生成する水およびメタノールを留去しながら3時間で180℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤 G を得た。

エポキシ樹脂硬化剤 H

反応容器に1モルのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流

下 120℃ に昇温し、0.67モルのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下し、120℃ で0.5時間攪拌した。さらに0.33モルの酢酸を0.5時間かけて滴下し、1時間攪拌した。生成する水およびメタノールを留去しながら3時間で180℃ まで昇温した。100℃ まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤Hを得た。

エポキシ樹脂硬化剤 I

反応容器に1モルのテトラエチレンペンタミンを仕込んだ。窒素気流下100℃ に昇温し、0.4モルのビスフェノールAから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；エピコート828）を1時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌した。固形分濃度が40重量%になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤Iを得た。

〔実施例 5〕

エポキシ樹脂硬化剤Eを90重量部およびメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；TETRAD-X）を50重量部含むメタノール／酢酸エチル＝1／1溶液（固形分濃度；30重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；BYK381）を0.02重量部加え、よく攪拌し、コート液A（エポキシ樹脂硬化物中の骨格構造式（1）の含有率59.0重量%）を得た。このコート液Aを延伸ブローボトルAの口栓部以外の外面にスプレーした後、60℃ 雰囲気下、30分硬化させた。コートされた面積の、外面の全表面積に対する割合は95%、コート層の厚みは平均20μmであった。得られたガスバリア層がコートされたボトルについてその酸素バリア性と透明性（曇価の差）を評価した。結果を第2表に示す。

〔実施例 6〕

エポキシ樹脂硬化剤 E の代わりにエポキシ樹脂硬化剤 F を 66 重量部用いた（コート液 B：エポキシ樹脂硬化物中の骨格構造式（1）の含有率 58.0 重量％）以外は、実施例 1 と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 2 表に示す。

〔実施例 7〕

エポキシ樹脂硬化剤 E の代わりにメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルのモル比が約 2：1 のメタキシリレンジアミンとメタクリル酸メチルとの反応生成物（三菱ガス化学（株）製；ガスカミン 340）を 70 重量部用いた（コート液 C：エポキシ樹脂硬化物中の骨格構造式（1）の含有率 57.0 重量％）以外は実施例 5 と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 2 表に示す。

〔実施例 8〕

エポキシ樹脂硬化剤 E の代わりにエポキシ樹脂硬化剤 G を 100 重量部用いた（コート液 D：エポキシ樹脂硬化物中の骨格構造式（1）の含有率 56.5 重量％）以外は実施例 5 と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 2 表に示す。

〔実施例 9〕

エポキシ樹脂硬化剤 E の代わりにエポキシ樹脂硬化剤 H を 144 重量部用いた（コート液 E：エポキシ樹脂硬化物中の骨格構造式（1）の含有率 59.6 重量％）以外は実施例 5 と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 2 表に示す。

〔実施例 10〕

メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂の代わりにビスフェノール F から誘導されたグリシ

ジルエーテル部位を有するエポキシ 50 重量部用い、エポキシ樹脂硬化剤 E を 77 重量部用いた（コート液 F：エポキシ樹脂硬化物中の骨格構造式（1）の含有率 39.8 重量％）以外は実施例 5 と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 2 表に示す。

〔実施例 11〕

コートされた面積の全表面積に対する割合を 75％とした以外は実施例 5 と同様にしてガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 2 表に示す。

〔実施例 12〕

コートされた面積の全表面積に対する割合を 65％とした以外は実施例 5 と同様にしてガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 2 表に示す。

〔比較例 2〕

メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂の代わりにビスフェノール A から誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製；エピコート 828）を 50 重量部、エポキシ樹脂硬化剤 E の代わりにエポキシ樹脂硬化剤 I を 27 重量部用いた（コート液 G：エポキシ樹脂硬化物中の骨格構造式（1）の含有率 0.0 重量％）以外は実施例 5 と同様の方法でコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 2 表に示す。

〔比較例 3〕

延伸ブローボトル A に何らコートを施さずに、実施例 5 と同様の評価を行なった。結果を第 2 表に示す。

〔比較例 4〕

コートされた面積の全表面積に対する割合を 50％とした以外は実施例 1 と同様にしてコートされたボトルを作製し、評価を行った。結

果を第 2 表に示す。

第 2 表

	コート液	コート率 (%)	酸素透過率 (ml/bottle・day ・ 0.02MPa)	曇価の差 (%)
実施例 5	A	95	0.008	<5
実施例 6	B	95	0.010	<5
実施例 7	C	95	0.012	<5
実施例 8	D	95	0.007	<5
実施例 9	E	95	0.009	<5
実施例 10	F	95	0.015	<5
実施例 11	A	75	0.013	<5
実施例 12	A	65	0.016	<5
比較例 2	G	95	0.019	<5
比較例 3	無	0	0.032	—
比較例 4	A	50	0.019	<5

〔実施例 1 3〕

延伸ブローボトル A の代わりにダイレクトブローボトル B を用いた以外は実施例 5 と同様の方法でガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 3 表に示す。

〔実施例 1 4〕

コートされた面積の全表面積に対する割合を 7 5 % とした以外は実施例 1 3 と同様にしてガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 3 表に示す。

〔実施例 1 5〕

コートされた面積の全表面積に対する割合を 6 0 % とした以外は実施例 1 3 と同様にしてガスバリア層がコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 3 表に示す。

〔比較例 5〕

ダイレクトブローボトルBに何らコートをしせずに、実施例 9 と同様の評価を行なった。結果を第 3 表に示す。

〔比較例 6〕

コートされた面積の全表面積に対する割合を 50%とした以外は実施例 13 と同様にしてコートされたボトルを作製し、評価を行った。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	コート液	コート率 (%)	酸素透過率 (ml/bottle・day ・ 0.02MPa)	曇価の差 (%)
実施例 13	A	95	0.06	<5
実施例 14	A	75	0.27	<5
実施例 15	A	60	0.42	<5
比較例 5	無	—	1.05	—
比較例 6	A	50	0.53	<5

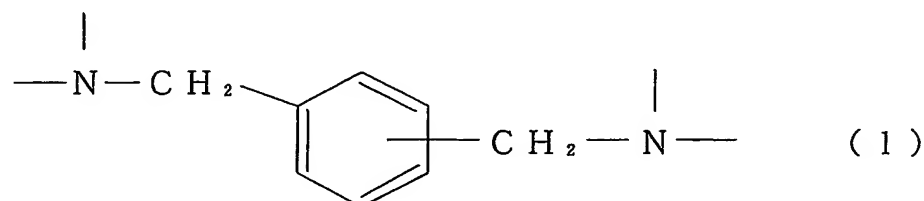
産業上の利用可能性

本発明のガスバリア性容器は、非ハロゲン系ガスバリア材を使用していることから環境への負荷が小さく、また、経済性や製造工程での作業性などの面で有利である。

さらに、本発明のガスバリア性容器は高いガスバリア性に加え、層間接着性、高湿度下におけるガスバリア性、耐衝撃性、耐レトルト処理性などの諸性能についても優れていることから、高ガスバリア性が要求される食品や飲料など容器や、医薬品の包装材料など様々な用途に使用される。

請求の範囲

1. 少なくとも1層のガスバリア層を有するガスバリア性容器であって、前記ガスバリア層がエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより形成されるエポキシ樹脂硬化物よりなり、前記エポキシ樹脂硬化物中に(1)式に示される骨格構造が30重量%以上含有されることを特徴とするガスバリア性容器。



2. 前記ガスバリア層の温度23℃、相対湿度60%の条件における酸素透過係数が、 $2 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下である請求項1に記載のガスバリア性容器

3. 前記エポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミン部位および/またはグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックか

ら誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂およびレゾルシノールから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1つを主成分とするものである請求項1又は2に記載のガスバリア性容器。

4. 前記エポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂および／またはビスフェノールFから誘導されたグリシジルエーテル部位を有するエポキシ樹脂を主成分とするものである請求項3に記載のガスバリア性容器。

5. 前記エポキシ樹脂が、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂を主成分とするものである請求項4に記載のガスバリア性容器。

6. 前記エポキシ樹脂硬化剤が、下記の(A)および(B)の反応生成物、或いは(A)、(B)および(C)の反応生成物である請求項1～5のいずれかに記載のガスバリア性容器。

(A) メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

(B) メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物

(C) 炭素数1～8の一価カルボン酸および／またはその誘導體

7. 前記エポキシ樹脂硬化剤が、メタキシリレンジアミンと、アクリル酸、メタクリル酸および／またはそれらの誘導體との反応生成物である請求項6に記載のガスバリア性容器。

8. 少なくとも1層の可撓性ポリマー層と、少なくとも1層の前記ガ

スバリア層を含むガスバリア性積層フィルムまたはシートを成形して得られたものである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のガスバリア性容器。

9. 前記可撓性ポリマー層が、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂およびポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂層である請求項 8 に記載のガスバリア性容器。

10. 前記可撓性ポリマー層の少なくとも 1 層が、ヒートシール性を有するポリマーである請求項 8 または 9 に記載のガスバリア性容器。

11. 前記ガスバリア層におけるエポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の配合割合が、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素の当量比（活性水素／エポキシ基）で、1.5 ～ 3.0 の範囲である請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載のガスバリア性容器。

12. 前記ガスバリア層におけるエポキシ樹脂硬化剤が、下記の（A）および（B）の反応生成物、或いは（A）、（B）および（C）の反応後に、未反応の（A）の一部又は全部を除去した反応生成物である請求項 8 ～ 11 のいずれかに記載のガスバリア性容器。

（A）メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

（B）メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも 1 つのアシル基を有する多官能性化合物

（C）炭素数 1 ～ 8 の一価カルボン酸および／またはその誘導体

13. 外面あるいは内面の少なくとも一方の表面積の60～100%に、前記ガスバリア層がコートされた中空容器である請求項1～7のいずれかに記載のガスバリア性容器。

14. 中空容器が、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂およびポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂層より形成されたものである請求項13に記載のガスバリア性容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B65D65/40, B32B27/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B65D65/40, B32B27/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-138459 A (Toyobo Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), (Family: none)	1-14
P,A	JP 2002-363316 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 18 December, 2002 (18.12.02), (Family: none)	1-14
P,A	JP 2003-128022 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 08 May, 2003 (08.05.03), (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2003 (10.07.03)Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/07977

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2003-127302 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 08 May, 2003 (08.05.03), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B 6 5 D 6 5 / 4 0, B 3 2 B 2 7 / 3 8

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B 6 5 D 6 5 / 4 0, B 3 2 B 2 7 / 3 8

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 1 - 1 3 8 4 5 9 A (東洋紡績株式会社) 2 0 0 1 . 0 5 . 2 2 (ファミリーなし)	1 - 1 4
PA	J P 2 0 0 2 - 3 6 3 3 1 6 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2 0 0 2 . 1 2 . 1 8 (ファミリーなし)	1 - 1 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 7 . 0 3

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

石田 宏之



3 N

9 2 5 8

電話番号 03-3581-1101 内線 6259

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2003-128022 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003.05.08 (ファミリーなし)	1-14
PA	JP 2003-127302 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003.05.08 (ファミリーなし)	1-14